1

Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen und Bauteil

- Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen, insbesondere aus Superlegierungen gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und Bauteil gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 9.
- Metallische Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder gerichtet erstarrten Strukturen werden als Bauteile von Maschinen verwendet, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind. Beispielsweise werden Schaufeln von Gasturbinen, insbesondere
- auch von Rotoren für Flugzeug-Triebwerke, aber auch solche für stationäre Gasturbinen, aus Einkristallen hergestellt. Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Giessverfahren, bei denen die flüssige
- 20 metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

- Es ist beispielsweise ein spezielles Giessverfahren zum Herstellen derartiger Werkstücke bekannt, bei dem die in einer keramischen Form befindliche flüssige Legierung in einem gerichteten Temperaturfeld z.B. eines Bridgemanofens eine Kris-
- tallorientierung erhält. Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allge-
- meinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall.
  - In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, bei der sich durch
- ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigen-

2

schaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Wenn in der vorliegenden Schrift von einkristalliner Struktur und einkristallinen Strukturen die Rede ist, so sind damit sowohl echte Einkristalle, die keine Korngrenzen aufweisen, als auch Kristallstrukturen gemeint, die zwar Korngrenzen, die longitudinal verlaufen, aber keine Korngrenzen, die in transversaler Richtung verlaufen, aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen.

Als Legierungen beispielsweise für die erwähnten Einkristall-Turbinenschaufeln werden u.a. sog. Superlegierungen auf Nickel- (Ni), Kobalt- (Co) oder Eisenbasis (Fe) verwendet. Besonders Superlegierungen auf Nickelbasis haben hervorragende mechanische und chemische Hochtemperatureigenschaften.

25

30

35

Solche Bauteile nutzen sich im Einsatz ab und werden beschädigt, können aber wieder aufgearbeitet werden, indem man die betroffenen abgenutzten Bereiche falls nötig entfernt und neues Material in diesen Bereichen wieder aufträgt (bspw.

epitaktisch). Dabei soll aber wieder die gleiche Kristallstruktur erreicht werden.

Ein solches Verfahren ist in der US-PS 6,024,792 und in der EP 0 892 090 Al beschrieben. Bei diesem Verfahren wird eine Schicht des aufzutragenden Materials quer zu Länge der zu be-

handelnden Oberfläche jeweils in Bahnen nebeneinander aufgetragen. Dabei kommt es oft zu Fehlorientierungen, weil in der Nähe der Oberfläche schon nach dem Herstellen und nach

3

Gebrauch nichteinkristalline Strukturen vorhanden sind, die Fehlorientierungen darstellen.

Die Struktur des aufzutragenden Materials orientiert sich aber an der Struktur der Oberfläche, auf der es aufgetragen wird, so dass es zu Fehlorientierungen auch im aufgetragenem Material kommt.

In der Folge sind die mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich mangelhaft, wodurch die mechanische Belastbarkeit des gesamten Bauteils beeinträchtigt wird.

10

5

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, den oben genannten Nachteil zu überwinden.

15 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, indem auf das Substrat eine Zwischenschicht aufgebracht wird.

Mit dem neuartigen Verfahren ist es möglich, auf der beispielsweise gerichtet erstarrten Struktur eines Substrats
eine oder mehrere Schichten, bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit der gleichen gerichtet erstarrten Struktur wie das
Substrat aufzubauen. Es handelt sich um ein epitaktisches
Verfahren (epitaktisch nennt man das gleichorientierte Kristallwachstum auf einer kristallinen Unterlage).
Dabei wird durch eine entsprechende Prozesskontrolle ein globulitisches Gefüge vermieden, was durch Aufbringung einer
Zwischenschicht erfolgt.

Die Erfindung schafft ein neuartiges Verfahren, mit dem es möglich ist, auf einem Substrat mit einkristalliner Struktur bzw. einkristallinen Strukturen eine oder mehrere Schichten bzw. einen Körper oder ein Werkstück mit einkristalliner Struktur aufzubauen. Es handelt sich dabei um ein epitaktisches Verfahren, bei welchem die kristalline Struktur des Substrates von der Schicht oder den Schichten, die aufgebaut werden, übernommen wird.

4

Bisher gab es keine Möglichkeit, ein einkristallines Werkstück so zu reparieren bzw. zu rekonditionieren, dass das einkristalline Gefüge des Grundwerkstoffes auch in der rekonditionierten Stelle vorliegt, ohne dass dabei viele unerwünschte Kristallausrichtungen auftreten.

5

20

25

30

35

Mit dem neuen Verfahren ist es nun möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die optimale Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, z.B. bei einer einkristallinen Rotorschaufel, Schicht um Schicht auf einer Bahn einkristallin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht ist.

Das Verfahren für den Aufbau von Einkristallen aus dem gleichen Werkstoff, angenähert gleichen oder auch von dem Substrat verschiedenen Werkstoffen ermöglicht beispielsweise den Neuaufbau bzw. die Ergänzung von Werkstücken, die einkristalline Strukturen aufweisen und die beschädigt sind oder abgenutzt sind. Beispielsweise gibt es heute Rotorschaufeln von Gasturbinen, die aus Einkristallen von sog. metallischen Superlegierungen bestehen und die mit dem Verfahren repariert werden können, wenn sie beschädigt sind.

Einkristalline Werkstücke können zwar aus der Schmelze durch sog. gerichtetes Erstarren (directionally solidified) hergestellt werden. Aber trotz ihrer hervorragenden Eigenschaften nutzen sich auch solche durch gerichtetem Erstarren hergestellten Teile ab.

Mit dem neuen Verfahren ist es nun möglich, beschädigte und abgenutzte einkristalline Werkstücke einkristallin zu rekonditionieren, d.h. die Kristallstruktur zu ergänzen und neu aufzubauen. Dabei wird auf dem Substrat, z.B. bei einer einkristallinen Rotorschaufel, Schicht um Schicht einkristal-

5

lin auf- und weitergebaut bis die ursprüngliche Grösse und Form des Werkstücks wieder erreicht ist.

Als Energie- bzw. Wärmequelle für das Durchführen des Verfahrens sind Laserstrahlen oder Elektronenstrahlen geeignet, also Energiequellen, mit denen es möglich ist, auf einer grossen Fläche bzw. in einem grossen Volumen hohe Energiemengen einzubringen.

Der Strahl hoher Energie und Energiedichte wird auf die Oberfläche des Substrats gerichtet, so dass eine Oberflächenschicht des Substrats leicht anschmilzt. Dem Arbeitsbereich
des Strahls wird das Material bspw. in Pulverform oder in
Form eines Drahts zugeführt. Das zugeführte Material wird
ebenfalls geschmolzen. Das Schmelzen dieses zugeführten Materials kann im Flüssigbad der geschmolzenen Oberflächenschicht
oder schon auf dem Weg zum Flüssigbad erfolgen. Der Vorgang

läuft vorzugsweise unter Schutzgas und/oder im Vakuum ab.

- Wenn nun das Erstarren der Schmelze unter Bedingungen abläuft, die ausserhalb des globulitischen Bereichs, also im Bereich, in welchem das verwendete Material gerichtet erstarrt, liegt, erstarrt der Werkstoff in einkristalliner Form, wächst also als epitaktische Struktur auf dem Substrat.
- Bei Metallen spricht man von globulitischer Erstarrung, wenn die Schmelze nicht gerichtet kristallisiert. Es bilden sich dann beim Übergang von "gerichtet einkristallin" auf "ungerichtet" notwendigerweise eine oder mehrere Korngrenzen aus, welche die Vorteile des Einkristalls zunichte machen.

Die einkristalline Struktur wird zweckmäßig in Form von dünnen Schichten, Platten oder komplexen Formen von etwa einem Millimeter oder einem Bruchteil eines Millimeters übereinander Schicht für Schicht aufgetragen.

Wenn das Substrat z.B. durch Blindspuren, d.h. ohne Materialzufuhr, mit dem Laser oder induktiv auf eine Vorwärmtemperatur im Bereich von 600°C bis 1100°C gebracht wird und diese

6

Temperatur z.B. während dem Aufbau aufrecht erhalten wird, werden die Spannungen im Substrat und im aufgebauten Einkristall, aber auch zwischen dem Substrat und der epitaktisch darauf aufgebauten kristallinen Struktur verringert, was zum Verhindern von Rekristallisation und Kriechen in der Kristallstruktur beiträgt.

Entspannungsglühen von Substrat und neu aufgebauter Einkristallschicht während etwa einer Stunde bei einer Temperatur im Bereich von etwa 1000°C bis 1250°C, für CMSX-4 bei ca. 1150°C und nachfolgendes langsames Abkühlen reduziert innere Spannungen, welche zur Zerstörung der einkristallinen Strukturen durch Rekristallisation und Kriechen führen könnten. Das Spannungsarmglühen könnte aber auch gleich nach dem Aufbringen der epitaktischen Schicht mit einer HF-Einrichtung erfolgen.

Das sogenannte GV-Diagramm ist für verschiedene Metalle und metallische Legierungen unterschiedlich und kann für jede Legierung berechnet oder experimentell bestimmt werden. Die Kurve L trennt im GV-Diagramm den Bereich der beiden Parameter Erstarrungsgeschwindigkeit und Temperaturgradient, in welchem die Legierung globulitisch erstarrt, von jenem, in welchem die Legierung zu einem dendritisch gerichteten Gefüge erstarrt. Eine Beschreibung und Erklärung des GV-Diagramms findet sich z.B. in Material Science Engineering Band 65 1984, in der Publikation J. D. Hunt über "Columnar to Equiangular Transition".

Die weitere Aufgabe wird gelöst durch ein Bauteil gemäß Anspruch 9, bei dem auf dem Substrat eine Zwischenschicht vorhanden ist.

7

Ausführungsbeispiele sind in den Figuren gezeigt.

Es zeigen

20

25

5 Figur 1, 2, 3, 4 verschiedene Verfahrensschritte eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 1 zeigt ein Bauteil 1, insbesondere ein Bauteil für 10 eine Gasturbine, wie z.B. eine Turbinenschaufel, das aus einem Substrat 7 besteht.

Das Substrat 7 ist insbesondere eine metallische Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis und weist insbesondere eine einkristalline Struktur auf.

Auf das Substrat 7 soll entweder auf der Oberfläche 22 des Bauteils oder in einer Vertiefung 19 des Bauteils 1 neues Material eingefügt werden, das eine einkristalline Struktur ähnlich oder genau wie die des Substrats 7 aufweisen soll.

Die Vertiefung 19 ist beispielsweise eine Stelle des Bauteils 1, an der Material entfernt wurde, weil dort Korrosion und/oder Risse vorlagen. Diese degradierten Bereiche wurden rückstandslos entfernt und sollen wieder aufgefüllt werden, wobei sie dieselben mechanischen Eigenschaften wie das Substrat 7 aufweisen sollen.

30 Figur 2 zeigt das Bauteil 1 in einem weiteren Verfahrensschritt.

Auf die Grundfläche 4 in der Vertiefung 19 oder auf der Oberfläche 22 wird erfindungsgemäss eine Zwischenschicht 10 aufgebracht.

Die Zwischenschicht 10 kann auf verschiedene Art und Weise durch ein erstes Materialauftragungsverfahren aufgebracht werden, insbesondere durch einen elektrochemischen Abschei-

8

deprozess (bspw. Elektrolyse), aber nicht durch ein Verfahren wie aus der EP 892 090 A1 bekannt.

Die Zwischenschicht 10 besteht bspw. aus Nickel und/oder

Nickel/Kobalt und/oder Nickel/Kobalt/Chrom, (Hauptbestandteile des Substrats 7) wobei die Anteile von Nickel, Kobalt
oder Chrom der Zwischenschicht 10 bspw. ungefähr die gleichen
Verhältnisse wie die Hauptbestandteile des Materials des Substrats 7 aufweisen.

Die Zwischenschicht 10 kann aber auch die gleiche oder eine ähnliche Zusammensetzung wie das Material des Substrats 7 aufweisen.

Gegebenenfalls sind an der Grundfläche 4 Strukturfehler in
der Kristallstruktur (keine Korrosion oder Degradation) der
Schaufel vorhanden, die bei der Degradation entstanden sind.
Bei einem Aufbringen von neuem Material besteht daher die
Gefahr, dass die Strukturfehler, z. B. globulitische Körner
kopiert werden, und dass das Material, das in der Vertiefung
19 einkristallin aufgebracht werden soll, nicht einkristallin
wird.

Die Zwischenschicht 10 verhindert die Kopie von Strukturfehlern des Bauteils 1 an der Grundfläche 4 und ermöglicht ein epitaktisches Wachstum auf der Zwischenschicht.

25

Figur 3 zeigt einen weiteren Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Auf die Zwischenschicht 10 ist in bekannter Art und Weise mittels eines epitaktischen Materialauftragungsverfahren (bspw. Laserauftragsschweißen, wie aus der EP 892 090 Albekannt) neues Material 13 hinzugefügt worden, das die gleiche oder ähnliche Struktur wie das Substrat 7 des Bauteils 1 aufweist.

Beim epitaktischen Wachstum orientiert sich die Struktur des neuen Materials 13 nicht an der möglicherweise ungünstigen

9

Struktur des Substrats 7, sondern an der Struktur der Zwischenschicht 10.

Durch die bspw. galvanische Abscheidung der Zwischenschicht 10 (ungerichtete und/oder gerichtete Mikrostruktur) ist es möglich, unabhängig von der Unterlage (polykristallin) zumindest gerichtete Strukturen zu erzeugen.

Ebenso können auch Orientierungsfehler aus DS- und SX-Strukturen durch geeignete Wahl der Abscheideparameter korrigiert werden.

Das Verfahren zur Auftragung der Zwischenschicht 10 unterscheidet sich von dem, das für die Auftragung der Schicht 13 verwendet wird.

Bei geeigneter Wahl von Material und Dicke der Zwischenschicht 10 wird der Temperatureintrag in das Substrat 7 verringert, wodurch das mit dem Prozess des epitaktischen Aufwachsens einhergehende Umschmelzen der einkristallinen Schaufel an der Oberfläche 4, 22 minimiert wird.

20

10

Die Vertiefung 19 wurde dabei beispielsweise bis zur Oberfläche 22 des Bauteils 1 in der Umgebung der Vertiefung 19 aufgefüllt.

25

Figur 4 zeigt einen weiteren, optionalen Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Durch eine Wärmebehandlung nach oder auch schon während des

Laserauftragsschweißens findet eine Diffusion des Materials
der Zwischenschicht 10 und der Schicht 13 bspw. auch des Substrats 7 statt, so dass die Zwischenschicht 10 in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung teilweise oder ganz verschwindet
und mit der Schicht 13 und/oder dem Substrat 7 einen Bereich
16 formt, der zumindest teilweise eine kristalline Struktur
aufweist. Ebenso gleichen sich gegebenenfalls vorhandene

10

Unterschiede in der Materialzusammensetzung der Schichten 10, 13 an.

Der Bereich 16, der die Vertiefung 19 jetzt vollständig aus-5 füllt, weist eine einkristalline Struktur auf und hat ähnliche oder gleiche, insbesondere mechanische, Eigenschaften wie das Substrat 7.

Bei hinreichend dünner Zwischenschicht 10 verschwindet diese 10 ganz.

11

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Strukturen, Bauteilen oder Werkstücken,
- insbesondere aus metallischen Superlegierungen, auf einem Substrat (7), insbesondere mit einkristalliner Struktur oder einkristallinen Strukturen durch epitaktisches Aufwachsen von Schichtmaterial (13)
- 10 mittels einem ersten Materialauftragungsverfahren,

dadurch gekennzeichnet,

dass eine Zwischenschicht (10) dort aufgebracht wird,
wo keine einkristalline oder gerichtete Struktur in dem
Substrat (7) vorhanden ist, und
dass anschliessend auf der Zwischenschicht (10) das
Schichtmaterial (13) epitaktisch aufwachsen gelassen wird.

20

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Zwischenschicht (10) einer Diffusionsbehandlung unterzogen wird,
  so dass sich die Zwischenschicht (10) mit dem Substrat (7)

und/oder der Schicht (13) zumindest teilweise in einen Bereich (16) mit gleicher Materialzusammensetzung umwandelt.

30

- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
  - die Zwischenschicht (10) elektrochemisch erzeugt wird.

12

- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- eine Zwischenschicht (10) mit ungerichteter Mikrostruktur aufgebracht wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1,
  dadurch gekennzeichnet, dass

  10
  eine Zwischenschicht (10) mit gerichteter Mikrostruktur
  aufgebracht wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
  die Zwischenschicht (10) mittels einem zweiten
  Materialauftragungsverfahren aufgebracht wird.

20

- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- die verhältnismässige Zusammensetzung der Bestandteile für die Zwischenschicht (10) der verhältnismässigen Zusammensetzung der Hauptbestandteile des Substrats (7) angepasst wird.
  - 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Materialzusammensetzung der Zwischenschicht (10) der 35 Materialzusammensetzung des Substrats (7) zumindest ungefähr entspricht.

9. Bauteil,

- insbesondere aus einer metallischen Superlegierung,
  das aus einem Substrat (7) besteht,
  das zumindest teilweise einkristalline Strukturen
  aufweist,
  - dadurch gekennzeichnet, dass
- das Bauteil (1) eine Zwischenschicht (10) dort aufweist, wo keine einkristalline oder gerichtete Struktur in dem Substrat (7) gegeben ist.
  - 10. Bauteil nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass
- auf der Zwischenschicht (10) Schichtmaterial (13) mit 20 einkristalliner Struktur oder einkristallinen Strukturen vorhanden ist.

FIG 1

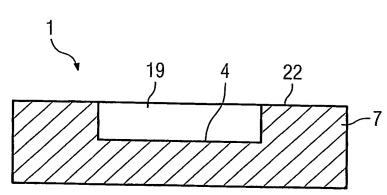


FIG 2

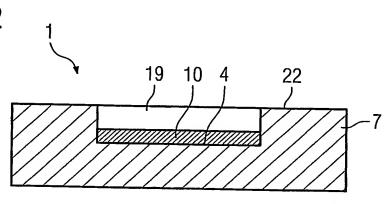


FIG 3

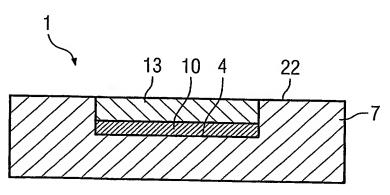
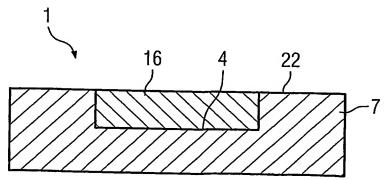


FIG 4



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 03/14255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C30B11/00 C30B29/52 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C30B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X US 4 482 422 A (JASTRZEBSKI LUBOMIR L ET 9 AL) 13 November 1984 (1984-11-13) column 3 - column 4; figures 2-4 US 4 705 203 A (MCCOMAS CHARLES C ET AL) Α 1,2,4,7, 10 November 1987 (1987-11-10) column 4, lines 1-9; claims 1,2 Α US 4 289 570 A (TERKELSEN BRUCE E) 15 September 1981 (1981-09-15) column 2, line 17 - column 3, line 42 Α US 5 756 225 A (MORRIS ROBERT C ET AL) 1,5,8 26 May 1998 (1998-05-26) the whole document -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance \*E\* earlier document but published on or after the International filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another cliation or other special reason (as specified) \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed \*&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 1 June 2004 09/06/2004 Name and malling address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Cook, S

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interenal Application No
PCT/EP 03/14255

Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Jakeyoly 1	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 573 862 A (GUALTIERI DEVLIN M ET AL) 12 November 1996 (1996-11-12) column 9, line 35 - line 47	1,5,8
A	EP 1 001 055 A (ABB RESEARCH LTD) 17 May 2000 (2000-05-17) the whole document	1
A	US 6 024 792 A (KURZ WILFRIED ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) cited in the application	
A	EP 0 892 090 A (SULZER INNOTEC AG) 20 January 1999 (1999-01-20) cited in the application	
<b>A</b>	US 5 213 907 A (CABALLERO LUIS X) 25 May 1993 (1993-05-25) column 6	
`	US 5 673 745 A (JACKSON MELVIN ROBERT ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07)	
١	EP 1 065 026 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG) 3 January 2001 (2001-01-03)	
\	EP 1 258 312 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 20 November 2002 (2002-11-20)	
	<del></del>	
	continuation of second sheet) (January 2004)	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

intermenal Application No PCT/EP 03/14255

Patent document		Dublicava	1		03/14255
cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4482422	A	13-11-1984	DE FR GB IT JP	3305985 A1 2522339 A1 2116067 A ,B 1167618 B 1912611 C	08-09-198 02-09-198 21-09-198 13-05-198
			JP	6024184 B	09-03-199 30-03-199
			JP	58159322 A	21-09-198
			SE	8301028 A	27-08-198
US 4705203	Α	10-11-1987	NONE		. — — — — — — — — — — — — — — — — — — —
US 4289570	Α	15-09-1981	BE	880401 A1	01-04-1980
			BR	7908121 A	29-07-1986
			CA	1142840 A1	15-03-198:
			CH DE	651071 A5	30-08-198
			DK	2949532 A1 529379 A ,B	26-06-1980
			FR	2444091 A1	14-06-198(
			GB	2037635 A ,B	11-07-198( 16-07-198(
			ΙL	58881 A	29-02-1984
			ΙT	1127730 B	21-05-1986
			JP	1511989 C	09-08-1989
			JP	55080800 A	18-06-1980
			JP NL	63035349 B 7908786 A	14-07-1988
			NO		17-06-1980
			SE	794027 A ,B, 440515 B	16-06-1980 05-08-1985
			SE	7910138 A	14-06-1980
US 5756225	A	26-05-1998	US	5573862 A	12-11-1996
US 5573862	Α	12-11-1996	US	5756225 A	26-05-1998
EP 1001055	Α	17-05-2000	EP	1001055 A1	17-05-2000
			DE	69821945 D1	01-04-2004
		·	US 	6277500 B1	21-08-2001
US 6024792	Α	15-02-2000	EP	0861927 A1	02-09-1998
			CA	2230323 A1	24-08-1998
			EP	0892090 A1	20-01-1999
EP 0892090	Α	20-01-1999	EP	0861927 A1	02-09-1998
			EP	0892090 A1	20-01-1999
			CA US	2230323 A1	24-08-1998
LIC FOR SOC				6024792 A	15-02-2000
US 5213907	Α	25-05-1993	AU	647345 B2	17-03-1994
			AU	8914791 A	28-04-1992
			CA DE	2094403 A1	10-04-1992
			EP	556341 T1 0556341 A1	03-02-1994
		•	ES	2043579 T1	25-08-1993
			GR	93300128 T1	01-01-1994 30-12-1993
			JP	6504583 T	26-05-1994
			JP	3324061 B2	17-09-2002
			MX	9101502 A1	01-07-1992
			US	5314608 A 9205952 A1	24-05-1994
			WO		16-04-1992

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intermal Application No
PCT/EP 03/14255

Patent document		D. L. W W.			<del></del>
cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5213907	A		US	5431804 A	11-07-1995
US 5673745	A	07-10-1997	DE DE EP JP SG	69703952 D1 69703952 T2 0815992 A1 10085922 A 50855 A1	01-03-2001 09-08-2001 07-01-1998 07-04-1998 20-07-1998
EP 1065026	Α	03-01-2001	EP US	1065026 A1 6405435 B1	03-01-2001 18-06-2002
EP 1258312	Α	20-11-2002	US CN EP JP SG	2002185198 A1 1401458 A 1258312 A2 2003048065 A 99968 A1	12-12-2002 12-03-2003 20-11-2002 18-02-2003 27-11-2003

## INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

Interior nales Aktenzeichen PCT/EP 03/14255

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C30B11/00 C30B29/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 C30B

IPK /	C30B				
Hecherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierien Gebiet	e fallen		
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank Iternal, PAJ	(Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)		
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.		
X	US 4 482 422 A (JASTRZEBSKI LUBO AL) 13. November 1984 (1984-11-1 Spalte 3 - Spalte 4; Abbildungen	9			
Α	US 4 705 203 A (MCCOMAS CHARLES 10. November 1987 (1987–11–10) Spalte 4, Zeilen 1–9; Ansprüche	1,2,4,7, 8			
Α	US 4 289 570 A (TERKELSEN BRUCE 15. September 1981 (1981-09-15) Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Z	1,3			
А	US 5 756 225 A (MORRIS ROBERT C 26. Mai 1998 (1998-05-26) das ganze Dokument 	ET AL)	1,5,8		
		-/			
Citti	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
"A" Veröffer aber n "E" älteres i Anmel- "L" Veröffer schein andere soll od ausgef "O" Veröffer eine Re	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist tilichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt), die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Austeilung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie	zum verstandnis des der oder der ihr zugrundellegenden tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung alt beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen		
dem be	tillichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentillicht worden ist ebschlusses der internationalen Recherche	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	nanellegend ist Patentfamilie ist		
	Juni 2004	Absendedatum des Internationalen Rec	herchenberichis		
lame und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevoltmächtigter Bediensteter			
	NL - 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cook, S			

### INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Interienales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14255

C (Earlest-		T/EP 03/14	255
Kategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden		
	South and the state of the stat	lelle Betr.	Anspruch Nr.
A	US 5 573 862 A (GUALTIERI DEVLIN M ET AL) 12. November 1996 (1996-11-12) Spalte 9, Zeile 35 - Zeile 47		1,5,8
4	EP 1 001 055 A (ABB RESEARCH LTD) 17. Mai 2000 (2000-05-17) das ganze Dokument		1
١	US 6 024 792 A (KURZ WILFRIED ET AL) 15. Februar 2000 (2000-02-15) in der Anmeldung erwähnt		
4	EP 0 892 090 A (SULZER INNOTEC AG) 20. Januar 1999 (1999-01-20) in der Anmeldung erwähnt		
4	US 5 213 907 A (CABALLERO LUIS X) 25. Mai 1993 (1993-05-25) Spalte 6		
4	US 5 673 745 A (JACKSON MELVIN ROBERT ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07)		
4	EP 1 065 026 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG) 3. Januar 2001 (2001-01-03)		
4	EP 1 258 312 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 20. November 2002 (2002-11-20)		

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

inter nales Aktenzeichen

le De l		_			EP 03/14255
Im Recherchenberic Ingeführtes Patentdoku	ht iment	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4482422	А	13-11-1984	DE FR GB IT JP JP JP SE	3305985 A1 2522339 A1 2116067 A 1167618 B 1912611 C 6024184 B 58159322 A 8301028 A	08-09-1983 02-09-1983 21-09-1983 13-05-1987 09-03-1995 30-03-1994 21-09-1983 27-08-1983
US 4705203	A	10-11-1987	KEINE		
US 4289570	A	15-09-1981	BE BR CH DE DK FR GB IL JP JP NO SE SE	880401 A1 7908121 A 1142840 A1 651071 A5 2949532 A1 529379 A ,E 2444091 A1 2037635 A ,E 58881 A 1127730 B 1511989 C 55080800 A 63035349 B 7908786 A 794027 A ,E 440515 B 7910138 A	11-07-1980 16-07-1980 29-02-1984 21-05-1986 09-08-1989 18-06-1980 14-07-1988 17-06-1980
US 5756225	Α	26-05-1998	US	5573862 A	12-11-1996
US 5573862	Α	12-11-1996	US	5756225 A	26-05-1998
EP 1001055	Α	17-05-2000	EP DE US	1001055 A1 69821945 D1 6277500 B1	17-05-2000 01-04-2004 21-08-2001
US 6024792	A	15-02-2000	EP CA EP	0861927 A1 2230323 A1 0892090 A1	02-09-1998 24-08-1998 20-01-1999
EP 0892090	A	20-01-1999	EP EP CA US	0861927 A1 0892090 A1 2230323 A1 6024792 A	02-09-1998 20-01-1999 24-08-1998 15-02-2000
US 5213907	A	25-05-1993	AU CA DE EP ES GR JP JP MX US	647345 B2 8914791 A 2094403 A1 556341 T1 0556341 A1 2043579 T1 93300128 T1 6504583 T 3324061 B2 9101502 A1 5314608 A 9205952 A1	17-03-1994 28-04-1992 10-04-1992 03-02-1994 25-08-1993 01-01-1994 30-12-1993 26-05-1994 17-09-2002 01-07-1992 24-05-1994 16-04-1992

## INTERNATIONALER

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International es Aktenzeichen PCT/EP 03/14255

Im Dooksaaksaksaks					
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamille	Datum der Veröffentlichung
US 5213907	A		US	5431804 A	11-07-1995
US 5673745	Α	07-10-1997	DE DE EP JP SG	69703952 D1 69703952 T2 0815992 A1 10085922 A 50855 A1	01-03-2001 09-08-2001 07-01-1998 07-04-1998 20-07-1998
EP 1065026	Α	03-01-2001	EP US	1065026 A1 6405435 B1	03-01-2001 18-06-2002
EP 1258312	Α	20-11-2002	US CN EP JP SG	2002185198 A1 1401458 A 1258312 A2 2003048065 A 99968 A1	12-12-2002 12-03-2003 20-11-2002 18-02-2003 27-11-2003